

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : A62D 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 00483 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1988 (28.01.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00373 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juli 1987 (10.07.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 23 492.3 (32) Prioritätsdatum: 11. Juli 1986 (11.07.86) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: HAGENMAIER, Hanspaul [DE/DE]; Liegnitzerstrasse 8, D-7400 Tübingen (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : TICHACZEK, Karl-Heinz [DE/DE]; Haldenstrasse 21, D-7300 Esslingen (DE). KRAFT, Michael [DE/DE]; Eichenwiesen 6, D-7460 Balingen (DE). HAAG, Roland [DE/DE]; Gustav-Werner-Strasse 61, D-7415 Wannweil (DE). BRUNNER, Hermann [DE/DE]; Bachgasse 15, D-7400 Tübingen (DE).		(74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, Postfach 860649, D-8000 München 86 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR DECOMPOSING POLYHALOGENATED COMPOUNDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABBAU VON POLYHALOGENIERTEN VERBINDUNGEN (57) Abstract A process for decomposing polyhalogenated cycloalkyl compounds with 5 to 8 carbon atoms and polyhalogenated aromatic compounds with at least 6 carbon atoms. A contaminated substrate or the polychlorinated compounds as such are heated with a suitable catalyst up to 150° to 800°C. This process is particularly suitable for decomposing polychlorinated dibenzodioxines and dibenzofuranes, also when found in the soil, in scrap materials and exhaust gases, and for decontaminating flue ashes from waste and refuse incinerating plants. (57) Zusammenfassung Verfahren zum Abbau von polyhalogenierten Cycloalkylverbindungen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und polyhalogenierten aromatischen Verbindungen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen. Dabei erhitzt man ein kontaminiertes Substrat oder die polychlorierten Verbindungen als solche mit einem geeigneten Katalysator auf 150 bis 800°C. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zum Abbau von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen und für die in Böden, Altlasten und Abgasen und für die Dekontaminierung von Flugasche aus Müll- und Abfallverbrennungsanlagen geeignet.		

⑫ 公表特許公報(A)

昭64-500330

⑬ 公表 昭和64年(1989)2月9日

⑭ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

A 62 D 3/00
B 01 J 23/00
27/2326730-2E
Z-8017-4G

予備審査請求 未請求

部門(区分) 1(2)

(全 11 頁)

⑮ 発明の名称 ポリハロゲン化合物の分解方法

⑯ 特 願 昭62-504145

⑰ 翻訳文提出日 昭63(1988)3月4日

⑱ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑲ 国際出願 PCT/EP87/00373

⑳ 国際公開番号 WO88/00483

㉑ 国際公開日 昭63(1988)1月28日

優先権主張 ㉒ 1986年7月11日 ㉓ 西ドイツ(DE) ㉔ P3623492.3

⑳ 発 明 者 ハーゲンマイヤー、ハンスパウ
ルドイツ連邦共和国デー 7400、チュービンゲン、リー クニッツア
ーシュトラッセ 8㉑ 発 明 者 ティハチエツク、カールハイン
ツドイツ連邦共和国デー 7300、エスリンゲン、ハルデンシュトラ
ッセ 21㉒ 出 願 人 ハーゲンマイヤー、ハンスパウ
ルドイツ連邦共和国デー 7400、チュービンゲン、リー クニッツア
ーシュトラッセ 8

㉓ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

㉔ 指 定 国 JP, US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 触媒の存在下加熱することによって、炭素原子5ないし8個を有するポリハロゲン化シクロアルキル化合物および少なくとも炭素原子5個を有するポリハロゲン化芳香族化合物を分解する方法であって、

a) 前記ポリハロゲン化合物で汚染された固体もしくは液体基質を、または前記ポリハロゲン化合物自体を前記触媒との親密な接触において、好ましくは酸素欠乏条件下加熱するか、または、

b) 前記ポリハロゲン化合物で汚染された固体基質中に存在する揮発性成分、または前記ポリハロゲン化合物で汚染された液体基質、または前記ポリハロゲン化合物を加熱もしくは焙焼によってガス状態に変換し、そして生成したガスまたは前記ポリハロゲン化合物で汚染されたガス状基質を前記触媒との親密な接触において加熱するか、または

c) 前記ポリハロゲン化合物で汚染されたごみ焼却プラントからのフライアッシュを直接非通り抜け流系において酸素欠乏条件下加熱することによりなり、

使用する前記触媒は灰か、または周期律表 Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IVa, IVb, VIb, VIIb および VIIIb 族からの元素の金属またはそれらの酸化物、炭酸塩もしくはケイ酸塩か、またはそれら混合物であり、そしてすべての場合 150ないし 600℃の温度で実施することを特徴とする前記方法。

2. 触媒として、Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Ni, Pb, Ti, Cu, Fe,

Al, Pt, V, W, Mo, Rh または Cr またはそれらの酸化物もしくは塩を使用することを特徴とする第1項の方法。

3. 触媒として、酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムまたはそれらの混合物を使用することを特徴とする第1項の方法。

4. 触媒として、木灰、石炭燃焼プラントからのフィルターダストまたはごみおよび廃棄物焼却プラントからのフィルターダストを使用することを特徴とする第1項の方法。

5. 200ないし 550℃、特に 300～500℃の温度で作業することを特徴とする第1項ないし第4項のいずれかの方法。

6. 汚染された固体基質として土壌または吸着材料特に活性炭を、汚染された液体基質として浸出水油またはポリハロゲン化合物を含有する抽出液を、そしてガス状基質として廃ごみガスを燃料とする燃焼からの廃ガスまたは PCB オイルもしくは PCB で汚染された包装材料を燃焼する時生成するガスを使用することを特徴とする第1項ないし第5項のいずれかの方法。

7. 請求の範囲 1 b) の方法において燃焼している基質中へ触媒を吹込むことを特徴とする第1項ないし第6項のいずれかの方法。

8. 請求の範囲 1 b) の方法において触媒を流動床の形で使用することを特徴とする第1項ないし第5項のいずれかの方法。

9. 請求の範囲 1 c) の方法においてごみおよび廃棄物焼却プラントの対応する分離装置からのフライアッシュを使用することを特徴とする第1項ないし第5項のいずれかの方法。

10. 触媒として非汚染フライアッシュを非通り抜け系内において

使用することと特徴とする第1項ないし第9項の方法。

11. 不活性ガス雰囲気中で実施することと特徴とする第10項の方法。
12. ポリハロゲン化芳香族化合物は炭素数11個以上である第1項ないし第11項の方法。
13. ポリハロゲン化合物はテトラクロロジベンゾダイオキシンを含むポリ塩素化ジベンゾダイオキシン、ポリ塩素化ジベンゾフラン、ヘキサクロロベンゼンおよびヘキサクロロシクロヘキサンである第1項ないし第11項のいずれかの方法。
14. 炭素数4ないし8個を有するポリハロゲン化シクロアルキル化合物または少なくとも炭素数5個を有するポリハロゲン化芳香族化合物の分解のための第1項ないし第4項のいずれかによる触媒の用途。

ポリハロゲン化合物の分解方法

本発明は、触媒の存在下加熱することによる、炭素原子4ないし8個を有するポリハロゲン化シクロアルキル化合物および少なくとも炭素原子5個を有するポリハロゲン化芳香族化合物の分解方法に関する。

ポリ塩素化ジベンゾダイオキシンおよびポリ塩素化ビフェニルのようなポリハロゲン化シクロアルキル化合物およびポリハロゲン化芳香族化合物は高度に有毒性で、催奇性で発ガン性化合物である。特にダイオキシンはごみ焼却プロセス中に生成するので殆ど至るところにある。ポリハロゲン化合物は化学的、熱的および生物学的手段によって分解することが極めて難しいため、それらは特に将来において有害な結果の危険を有する、環境に対する大きな問題になりつつある。

これまで塩素化芳香族化合物、特にポリ塩素化ジベンゾダイオキシン(PCDD)およびポリ塩素化ジベンゾフラン(PCDF)の分解には三つのルート、すなわちナトリウムまたはアルコラートとの反応による塩素化芳香族化合物の化学的分解と、そして触媒を使用または使用することなく塩素化芳香族化合物の熱または光化学分解があった。

化学的分解は例えばEP-A-0021294に記載されている。ここではハロゲン化芳香族化合物を含む塊はアルカリ金属アルコラートと、またはアルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩の

ようなアルカリ性試薬と140ないし220℃で反応させられる。

PCDDおよびPCDFの熱分解は、温度および滞留時間のパラメータから検討された。これら化合物は500℃以下の温度では熱的に安定であることが証明され、そしてそれらは800℃以上で有意な程度分解し始めるに過ぎない。それ故PCDDおよびPCDF、そしてPCB(ポリ塩化ビフェニル)の分解を確実にするためには、1200ないし1400℃の温度が採用される。

臭素化または塩素化化合物の光化学的脱ハロゲン化は米国特許第4,144,152号に記載されている。ここでは該化合物は1850ないし4000オングストロームのUV光で照射され、そして水素で処理される。

EP-A-0184342は、ある種の金属触媒の助けによる有機ハロゲン化合物、例えばポリ塩化ビフェニルの分解を記載する。分解すべき化合物はガス状でなければならない。プロセスは厳しく酸素を排除して450〜650℃で行われる。そのため不活性キャリアガス、例えば賈ガスまたは高度に純粋な窒素ガスを使用しなければならない。これはさもなければ塩素化ダイオキシンまたはフランが生成する危険があるためである。

最後に、ごみ焼却プラントからのフライアッシュの加熱が報告されている(StieglitzおよびVoss, 第5回国際ダイオキシンシンポジウム、パイロイト、1985年9月)。これら試験において、フライアッシュは開放系において空気流下で加熱された。250℃まではフライアッシュ中のPCDD/PCDFの濃度に変化は観察されなかった。300℃ではこの濃度の10倍の増加が観察される。400℃で以上で熱分解の徐々の開始が観察され、同時にPCD

D/PCDFの部分的発散が伴う。

これまで既知のプロセスを基にしてポリ塩素化化合物の分解の問題に満足に取り組むことは不可能であった。これらプロセスのどれもあまり不便で費用がかかり(化学的分解)、またはそれらは技術的設備の大きな問題に取り囲まれ、そしてエネルギー消費が大きい(1200〜1400℃における熱分解)。さらに、熱分解に使用する高温にもかかわらず、塩素化芳香族の完全分解はなお達成されない。

本発明の目的はそれ故、簡単にして経済的であり、そして比較的低い温度で実施することができ、ハロゲン化芳香族の実質上完全分解を達成し、そしてすべての形の汚染された基質を直接処理することを許容する、ポリハロゲン化合物の分解方法を提供することである。

驚くべきことに、ある種の金属またはその誘導体の使用により、比較的低い温度においてポリハロゲン化合物の速いそして完全な分解を達成することが可能であることが判明した。

それ故本発明の対象は、触媒の存在下加熱することによって、炭素原子5ないし8個を有するポリハロゲン化シクロアルキル化合物および少なくとも炭素原子5個を有するポリハロゲン化芳香族化合物を分解する方法であって、

- a) 前記ポリハロゲン化合物で汚染された固体もしくは液体基質を、または前記ポリハロゲン化合物自体を前記触媒との親密な接触において、好ましくは酸素欠乏条件下加熱するか、または、
- b) 前記ポリハロゲン化合物で汚染された固体基質中に存在する揮発性成分、または前記ポリハロゲン化合物で汚染された基質、

または前記ポリハロゲン化合物を加熱もしくは焙焼によってガス状態に変換し、そして生成したガスまたは前記ポリハロゲン化合物で汚染されたガス状基質を前記触媒との親密な接触において加熱するか、または

c) 前記ポリハロゲン化合物で汚染されたごみ焼却プラントからフライアッシュを直接非通り抜け流系において酸素欠乏条件下加熱することによりなり、

使用する前記触媒は灰か、または周期律表Ⅰa、Ⅰb、Ⅱa、Ⅱb、Ⅲa、Ⅳa、Ⅳb、Ⅴb、ⅥbおよびⅦb族からの元素の金属またはそれらの酸化物、炭酸塩もしくはケイ酸塩か、またはそれら混合物であり、そしてすべての場合150ないし600℃の温度で実施することとを特徴とする前記方法である。

適当な塩は炭酸塩、ケイ酸塩（特にゼオライトおよびモンモリロナイト）およびアルミン酸塩である。炭酸塩が好ましい。

触媒は単独または混合物として使用することができる。特に良い結果は、Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Ni, Pb, Ti, Cu, Fe, Al, Pt, V, W, Mo, Rh, Crまたはそれらの酸化物、炭酸塩またはケイ酸塩について得られ、酸化鉄、天然Ca/Mg炭酸塩および汚染されていない灰の使用は、それらは環境に無害であり、そして脱汚染した土壌は現場へ再導入することができるので土壌脱汚染のための触媒として特に好ましい。

本発明によれば、前記触媒の少なくとも1種を含有するすべての灰が適当である。特に適当な灰は、よく知られているように炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムを含有する木炭と、石灰灰、例えばフィルターダスト（煙突灰）および石灰燃焼プラント

からの底灰、それにゴミ焼却プラントからのフィルターダストである。

変法a)

ポリハロゲン化合物はしばしば固体または液体基質の汚染物質として存在する。例えば土壌（大地）はポリ塩素化ビフェニル、クロルベンゼン類、ダイオキシンおよびジベンゾフランで汚染される。加えて、気体および液体からポリハロゲン化合物を除去するため活性炭がしばしば使用され、そのため汚染された活性炭は除去または脱汚染されなければならない。実際には、例えば廃浸出水の鉱油による抽出によって（廃浸出水油）油もしばしば発生し、それらも同様に例えばポリ塩素化ビフェニルによって汚染されている。さらに、ポリ塩素化ビフェニルはこれら化合物は変圧器オイルとして使用され続けているので高度に濃縮された形で多量に発生する。

これらの場合、脱汚染は汚染された基質または高度に濃縮されたポリ塩素化化合物を微粉の形の触媒と親密に混合し、そして所望の程度の分解に達するまで上に示した温度へ加熱する形を取ることができる。

汚染された固体基質を処理する時は、基質に対する触媒の重量比は一般に1:30ないし1:1、好ましくは1:20ないし1:5である。

もしフライアッシュを触媒として使用するならば、フライアッシュの汚染基質に対する重量比は一般に約1:5ないし2:1、好ましくは1:2ないし2:1である。

汚染された液体基質を処理する時または高度に濃縮されたポリハロゲン化合物を処理する時は、油もしくは液体g当り触媒約3な

いし10g、好ましくは4ないし6gを使用するのが通常である（これは触媒としてフライアッシュを使用するときも同じである）。これら割合を使用する時、油もしくは液体と触媒の混合物は粉末凝集体の形になる。この粉末凝集体は対応する液体より取扱いが容易である。

変法b)

実際において、汚染された固体もしくは液体基質または高度に濃縮された形のポリハロゲン化合物を触媒と共に直接加熱するのではなく、固体基質の揮発性成分または液体をガス状に変換するのが有用であり得る。これは加熱により、しかし特に液体基質または高度に濃縮されたポリハロゲン化合物を燃焼することによって通常の態様で実施することができる。この一次処理においては完全な熱分解を達成する必要はないので、これは多分触媒の添加のもとに500℃〜1000℃の温度において実施し得る。この例は汚染土壌サンプルの揮発成分の追い出し、PCB油およびそのような油の包装材料の燃焼および汚染された活性炭の脱汚染を含む。

生成したポリ塩素化合物を含むガス、または廃油中に存在する塩素のためポリ塩素化合物を含有する廃油を燃料とする内燃機関からの排気ガスのような、汚染されたガス状基質は、次に本発明によって接触分解にかけられる。このためガスは触媒との親密な接触において加熱される。これは好ましくは熱ガスを必要あらば加熱した固体触媒床の上を過すことによって実施することができる。

ポリハロゲン化合物の残りの分解が固定触媒床上または流動触媒床上で変法b)のもとで実施される場合、触媒として前記金属酸化物または金属炭酸塩を使用するのが好ましい。これには二つの

異なる操作が可能である。

a) 閉鎖系においてまたは不活性ガス雰囲気中で作業することによって空気の侵入を排除することによって得られる、酸素欠乏条件が採用される。触媒は金属塩化物の生成によってポリハロゲン化合物の分解に使用し尽くされる。流動床作業においてはこれは流動床の連続的更新（触媒、例えば灰または金属炭酸塩の連続的装填と、同時に使用済材料の比例的排出）によって補償することができる。

b) 金属酸化物が固定床触媒として使用される場合、一方では触媒が主として酸化物の形を保つように、そして他方ではポリハロゲン化合物が分解する時塩素ではなく塩化水素が生成するように、作業は酸素と水の存在下に実施される。実験室試験でこれまで行った研究は、これらの条件のもとではポリハロゲン化ダイオキシンおよびジベンゾフランの再生成の微候は得られなかった。

PCB油のような高度に濃縮されたポリハロゲン化合物を燃焼する時、流動床触媒の使用が特に好ましいことが証明された。非常に有効な触媒は木炭か、または木炭の主成分である炭酸ナトリウム、炭酸カリウムもしくは炭酸カルシウムと、そしてドロマイトのような天然炭酸カルシウムもしくはマグネシウムである。

燃焼性または熱不安定液体を脱汚染する別の可能な方法は、前記したように、普通の燃焼を行い、そして本発明で使用する触媒を炎へ粉末形で吹込むか、またはそれらを燃焼すべき液体へ導入することである。

変法c)

未だ解決されない一つの環境問題は、都市ごみ焼却プラントばかりでなく、多くの産業廃棄物焼却プラントで発生するフライアッシュ

である。このフライアッシュは重金属を含有するばかりでなく、特にポリハロゲン化ダイオキシンおよびジベンゾフランを含有するので、フライアッシュは適当な分離装置、例えばサイクロン収塵機、静電気フィルターまたは類似の収塵機で分離しなければならない。

今やごみおよび廃棄物焼却プラントからのフライアッシュ中に存在するポリハロゲン化合物はフライアッシュを前に示した温度へ直接加熱することによって分解できることが発見された。ここでは加熱は非通り抜け流システム(上で説明したような)内で行われることが必須である。

もし空気の侵入が防止されるならば、酸素欠乏条件が自動的に発生するであろう。もし酸素が常に過剰供給にあるならば(酸素過剰条件)、ポリ塩素化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランの再生成があるので、このステップは決定的に重要である。原理としては通り抜け流系内において不活性ガス下に作業することも可能である。この方法の欠点は不活性ガスを加熱しなければならないこと、および300℃においてさえも通り抜け系内にポリハロゲン化合物の部分的放出があることである。

ごみおよび廃棄物焼却プラントからのフライアッシュ自体は前記触媒の少なくとも1種を酸化物、炭酸塩または塩の形で含有しているので、フライアッシュはそのままポリ塩素化合物を含有していたとしても本発明によるプロセスは触媒として使用することが出来る。この場合、プロセスは前述したように非通り抜けシステム中で実施しなければならない。ごみおよび廃棄物焼却プラントからのフライアッシュは一般に以下の分析データを示す。

水溶性部分

8-15%

pH	9-12	
アルミニウム	$(50-120) \times 10^3$	mg/kg
バリウム	4000-7000	mg/kg
鉛	4000-7000	mg/kg
カルシウム	$(80-100) \times 10^3$	mg/kg
クロム	500-3000	mg/kg
カドミウム	100-500	mg/kg
鉄	$(20-50) \times 10^3$	mg/kg
カリウム	$(30-45) \times 10^3$	mg/kg
銅	500-4000	mg/kg
マグネシウム	$(10-20) \times 10^3$	mg/kg
マンガン	1000-1600	mg/kg
ナトリウム	$(10-30) \times 10^3$	mg/kg
ニッケル	100-1500	mg/kg
チタン	7000-10000	mg/kg
亜鉛	$(10-40) \times 10^3$	mg/kg
Sio ₂	$(250-500) \times 10^3$	mg/kg

上の値の一つまたはそれ以上を外れるフライアッシュも本発明によるプロセスに使用するのに適している。必須条件はフライアッシュが前記触媒の少なくとも一つを含有すべきことである。

触媒は0.1mm以下の粒子寸法をもった微粉末として、またはペレットもしくはハニカムとして一般に使用される。それらは直接、または基質(例えば二酸化ケイ素、 Al_2O_3)へ被覆して使用することができる。フライアッシュは焼却プラントから出たままで使用され

る。

使用する触媒の量は脱汚染すべき物質により、および触媒自体によって決定される。当業者は簡単な研究室試験の助けにより上に与えた範囲内から最も有利な触媒の量を確かめることができる。先行技術と異なり、それが分析的に証明できるので、すなわち分解の適度が基質/触媒混合物そのハロゲン化芳香族について分析することによって確かめることができるので、本発明によるプロセスではこれが可能である。先行技術の高温度プロセスにおいては燃焼中の分析測定は不可能であることが容易に理解されるであろう。

本発明によるプロセスは使用される触媒および滞留時間に応じて広い温度範囲で実施することができる。ある場合にはハロゲン化芳香族の99%分解を達成するのに150℃が充分である。ハロゲン化芳香族の600℃における分解は数秒かかるだけである。

それ故本発明によれば、150~800℃、好ましくは200~500℃の温度範囲が採用される。300~500℃の、そして200~400℃、特に300~400℃の温度が特に適当であることが証明された。一般に350℃付近でポリハロゲン化合物の十分に速いそして完全な分解があり、すなわち関連する基質により、0.01~0.1ng/gの検出限界においてポリハロゲン化合物は検出できない。従ってこの温度は実際に特に効果的であることが証明された。

既に述べたように、温度は触媒による処理時間を決定する。低温度では加熱は長時間でなければならないが、高温度ではハロゲン化合物の殆ど瞬間的な分解がある。各場合においてポリ塩素化合物の完全分解を得るためには、例えば150℃における反応時間は1

ないし3時間である。丁度350℃においてはこの時間は1分以下であり、600℃では分解は数秒かかるだけである。

本発明の方法を実施するため、ポリハロゲン化合物は標準的技術、例えば粉碎またはポリハロゲン化合物の溶液を触媒へかけ、もし必要ならば溶媒を蒸発することによって触媒と混合される。次に所望の分解程度に達するまで所望の温度へ加熱する。

本発明によるプロセス(変法aまたはb)は標準的設備において場合により不活性ガス雰囲気中開放系または閉鎖系において実施することができる。しかしながら、ポリハロゲン化合物の知られた毒性に鑑み、閉鎖系が好ましい。

現在の知識によれば、本発明のプロセスを用いるハロゲン化芳香族の分解は二つの異なるルートによる。一方は触媒効果脱ハロゲン化であり、他方は芳香族コンプレックスの分解であり、しばしば両方のルートを同時に経由する。

本発明のプロセスを使用し、分解が困難なポリハロゲン化シクロアルキル化合物および芳香族、特に塩素化および臭素化芳香族を簡単にそして速かに分解することができる。芳香族とは、ここでは特にベンゼン、アルキルベンゼン、ナフタレン、アルキルナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテルそして特にジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランを意味する。そのような化合物の例は、ヘキサクロロシクロヘキサン、ポリ塩素化ジベンゾダイオキシン、ポリ塩素化ジベンゾフラン、ポリ塩素化ビフェニル、およびポリ塩素化ナフタレン、それに対応するポリ臭素化および混合塩素/臭素置換化合物である。本発明によるプロセスは、ポリハロゲン化合物を含有する土壌およびフライアッシュの脱汚染のため、そして触媒を

含有するフライアッシュの添加による油の脱汚染のため、そして排気ガスの清浄化のために特に有用であることが証明された。

以下の実施例は本発明を例証するであらう。ポリハロゲン化合物はサイラー石英毛細管カラム上のガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリーを用いて測定された。

各場合において、触媒は微粉末の形またはペレットとして使用された。

実施例 1

オクタクロジベンゾダイオキシン (OCDD) およびオクタクロジベンゾフラン (OCDF) それぞれ $400 \mu\text{g}$ を触媒を含むフライアッシュ (都市ごみ焼却プラントから回収し、さらに処理することなく使用した) 1 g へ加え、 280°C へ加熱した。15分後 OCDD および OCDF のそれぞれ 99% が低次塩素化合物へ分解された。OCDD の 70% はジ-ないしヘプタクロジベンゾダイオキシンと同定された。 300°C で2時間後塩素化芳香族の 99% がすべて分解された。

ポリハロゲン化合物はこの実施例および実施例2～6および8において以下のように触媒へ適用された。

触媒 5 g を 20 ml ヘキサンへ懸濁し、そして所望の担持量に相当する量のポリハロゲン化合物 (またはそのベンゼン溶液) を加えた。次に溶液をロータリーエバポレータ上で蒸発し、残渣を吹込み乾燥した。

実施例 2

各種温度において OCDD を銅 ($18.23 \mu\text{g OCDD/g Cu}$) で脱塩素化した。その結果と、そして中間体として発生する低次塩

素化ダイオキシンの濃度を以下の表1に示す。値は使用した OCDD 濃度のパーセントとして計算した。低次塩素化ダイオキシンの値はそれぞれの質量補正係数を考慮に入れてある。

(以下余白)

分	150℃			180℃			210℃		
	1	5	30	1	5	30	1	5	30
テトラCDD	<0.01	<0.01	0.57	<0.01	0.65	0.07	0.02	0.38	0.12
ペンタCDD	<0.01	0.05	10.68	<0.01	5.56	0.04	0.38	0.16	0.09
ヘキサCDD	<0.01	1.03	13.22	<0.01	13.31	0.04	1.59	0.25	0.03
ヘプタCDD	2.5	13.15	14.34	4.6	16.83	0.04	6.65	0.15	0.02
オクタCDD	105.5	82.97	4.68	76.3	5.0	0.04	60.65	0.12	0.02
計	108.0	97.20	43.49	80.9	41.45	0.23	69.29	1.07	0.28

分	250℃			285℃		
	1	5	30	1	2	5
テトラCDD	1.15	0.12	<0.01	1.31	0.03	<0.01
ペンタCDD	2.35	0.07	<0.01	0.63	0.01	<0.01
ヘキサCDD	4.89	0.01	<0.01	0.18	0.01	<0.01
ヘプタCDD	15.13	<0.01	<0.01	0.16	0.01	<0.01
オクタCDD	45.40	0.03	0.02	0.19	0.01	<0.01
計	68.92	0.23	0.02	2.47	0.07	<0.01

実施例 3

銅の触媒作用を用いる OCDF の脱塩素化 ($14.73 \mu\text{g OCDF/g Cu}$) を $150 \sim 285^\circ\text{C}$ において検討した。結果を以下の表2に要約する。値は使用した OCDF 濃度のパーセントとして計算した。同様に表に与えられている低次塩素化フランの値はそれぞれの質量補正係数を考慮に入れている。

(以下余白)

表 2															
	分	150℃					180℃					210℃			
		1	5	30	120	1	5	30	1	5	30	1	5	30	
テトラCDF	<0.01	<0.01	1.47	4.5	<0.01	3.26	0.13	0.06	0.70	0.29					
ペンタCDF	<0.01	0.20	18.81	2.9	<0.01	27.68	0.14	1.01	0.23	0.28					
ヘキサCDF	<0.01	5.00	23.03	0.14	0.62	22.96	0.05	3.42	0.04	0.10					
ヘプタCDF	0.96	39.30	9.67	10.4	10.90	10.90	0.02	14.30	<0.01	<0.01					
オクタCDF	96.59	36.30	0.43	<0.01	77.2	0.29	<0.01	67.29	<0.01	<0.01					
計	96.55	80.80	53.41	7.61	86.22	71.09	0.34	88.08	0.97	0.65					

分	250℃					285℃				
	1	5	30	1	2	5	1	2	5	30
テトラCDF	2.20	0.32	<0.01	9.70	2.10	0.02	9.70	2.10	0.02	0.02
ペンタCDF	9.92	0.06	<0.01	4.10	0.89	<0.01	4.10	0.89	<0.01	<0.01
ヘキサCDF	23.18	0.02	<0.01	0.62	0.15	<0.01	0.62	0.15	<0.01	<0.01
ヘプタCDF	53.29	0.01	<0.01	0.24	0.06	<0.01	0.24	0.06	<0.01	<0.01
オクタCDF	16.31	0.01	<0.01	0.08	0.01	<0.01	0.08	0.01	<0.01	<0.01
計	104.90	0.42	<0.01	14.74	3.21	0.02	14.74	3.21	0.02	0.02

実施例 4

種々の触媒を用いて250℃においてそして30分の滞留時間においてOCDDの分解を検討した。このためOCDD 20 μg に対応する金属および金属酸化物各1 g へ加え、これを封入ガラス管中で加熱した。使用した触媒は Zn, Ni, Cu, Fe, Al, Pt, Rh, ZnO, NiO, Cr₂O₃, PbO, Fe₂O₃ および Al₂O₃ であった。結果を以下の表3に要約する。

表 3

金 属	%分解	金属酸化物	%分解
Zn	99.86	ZnO	99.3
Ni	98.6	NiO	>99.99
Cr	96.4	Cr ₂ O ₃	97.3
Cu	99.95	CuO	>99.99
Fe	99.97	Fe ₂ O ₃	58.6
Al	98.4	Fe ₃ O ₄	89.3
Pt *	99.8	PbO	99.8
Rh **	99.6		

* Ptは5%白金化アスベスト1 g を使用した。

** Rhは酸化アルミ上5%ロジウムを使用した。

Cu, Pt, Rh および Al の実験では、中間体として低次塩素化ジベンゾダイオキシンが検出できた。

実施例 5

実施例4記載の実験を300℃においてそして滞留時間15分で

繰り返した。実験が終了すればどの場合もOCDDは検出できなかった(分解率>99.9%)。

実施例 6

実施例5記載の実験をPCDD/PCDF混合物で繰り返した。この混合物を得るためごみ焼却プラントからのフライアッシュを希塩酸で処理し、未溶解成分を単離し、空气中で乾燥し、ソックスレー中トルエンで抽出した。

すべてのPCDD/PCDF下異性体についての分解率はすべての場合>99%であり、各個々の異性体の検出限界は0.01%である。実施例4および5の実験におけるように、2, 3, 7, 8-TCDDはここでも検出できなかった。

実施例 7

2, 3, 7, 8-TCDD 100 ppb を含有する、化学工場の汚染された2, 4, 5-トリクロルフェノール生産区域の土壌サンプルを以下の表に示した量の金属または金属酸化物またはフライアッシュ(触媒含有)と混合し(風乾土壌サンプルと触媒とかきまぜる)、そして表4に示すように処理した。以下の結果が得られた。

表 4

触 媒	温度(℃)	滞留時間(分)	%分解 2,3,7,8-TCDD
0.2 g Cu	250	40	79.4
0.2 g Cu	300	30	95.2
0.2 g Cu	300	60	96.4
0.2 g Cu	350	30	99.0

0.2 g Cu	350	60	>99.9
0.2 g NiO	300	60	99.7
0.2 g NiO	350	30	99.85
0.2 g NiO	350	120	>99.9
0.2 g Fe ₂ O ₃	350	120	>99.9
0.2 g Fe ₃ O ₄	350	120	>99.9
1 g フライアッシュ	350	120	>99.9

実施例 8

200 μg/g 触媒の割合でヘキサクロロベンゼンを一方では銅と、他方では酸化ニッケルとそれぞれ250℃へ30分間加熱した。銅を使用したときヘキサクロロベンゼンの100%が分解され、酸化ニッケル(NiO)を使用した時分解は99.5%完全であった。

同じ実験を触媒1 g 当たり1 mg のクロフェンA 30 および1 mg のクロフェンA 60 (塩素化ジフェニルの混合物)を使用して繰り返した。得られた結果は次のとおりであった。

触 媒	分 解 率	
	A 30	A 60
Cu	95%	100%
NiO	93%	90%

実施例 9

2, 3, 7, 8-TCDD 50 ppb を含む、特別なごみ捨て場からの浸出水油1 g を触媒を含むフライアッシュ(振とうしてつくった

自由流動性固体) 5 g と混合し、閉鎖容器中で 350℃ において 2 時間加熱した。2, 3, 7, 8-TCDD は油 1 g に対して計算して 0.1 ng/g の検出限界においてもは検出できなかった。フライアッシュ中に当初存在した PCDD/PCDF もフライアッシュ 5 g について計算して 0.02 ng/g の検出限界において検出できなかった。

実施例 10

種々の家庭内ごみ焼却プラントからのフライアッシュ中の PCDD/PCDF の分解を非過り抜け系においてそれぞれ 280℃ および 300℃ において 2 時間処理することによって追跡した。結果は以下の表 5 に要約し、そして未処理フライアッシュと比較した。塩素化合物の含量は ng/g で示す。

(以下余白)

表 5

	フ ラ イ ア ッ シ ュ													
	1) A 未処理 280℃		B 未処理 280℃		C 未処理 280℃		D 未処理 300℃		E 未処理 300℃		F 未処理 300℃		G 未処理 300℃	
2,3,7,8-TCDD	0.5	0.9	2.0	3.2	0.6	1.6	0.34	0.04	0.03	<0.01	0.21	0.01	0.12	<0.01
総テトラCDD	24	21	24	59	12	30	3.8	1.2	0.6	n.n.	7.5	0.19	5.2	1.1
総ペンタCDD	116	19	116	88	59	29	8.2	1.1	1.2	n.n.	13.2	0.25	11.4	n.n.
総ヘキサCDD	185	6	233	50	110	18	14.6	1.1	1.4	n.n.	15.8	0.10	15.0	n.n.
総ヘプタCDD	159	2	1067	22	200	15	20.7	1.2	1.8	n.n.	12.4	0.10	25.6	n.n.
オクタCDD	88	1	6204	11	458	13	11.8	0.8	1.9	n.n.	14.5	0.07	23.1	n.n.
総 PCDD	572	49	7644	230	839	105	59.1	5.4	6.9	—	63.4	0.71	80.3	1.1
総テトラCDF	111	14	139	41	62	38	32.1	0.5	9.0	n.n.	28.7	0.15	22.4	n.n.
総ペンタCDF	188	12	393	69	250	41	38.3	0.5	10.2	n.n.	32.5	0.14	24.2	n.n.
総ヘキサCDF	123	4	415	34	377	30	31.7	0.4	8.0	n.n.	24.6	0.11	19.0	n.n.
総ヘプタCDF	35	1	844	9	292	16	15.9	0.3	3.4	n.n.	12.8	0.07	11.1	n.n.
オクタCDF	26	n.n.	1368	4	400	7	1.5	<0.04	0.7	n.n.	4.6	<0.04	2.1	n.n.
総 PCDF	483	31	3159	157	1381	132	119.5	1.7	31.3	—	103.2	0.47	78.8	10.1

特表昭64-500330(8)

フライアッシュ A、B および C は以下の組成を持っていた。

金属含量 (g/kg)	フライアッシュ		
	A	B	C
Cr	2.2	0.3	0.3
Pb	39.2	6.9	5.4
Cd	0.18	0.49	0.24
Ni	0.16	0.19	0.57
Cu	0.8	3.1	3.4
Zn	14.7	31.4	20.1
Fe	46.6	43.4	48.7

実施例 11

以下の実験においてはヘキサクロロベンゼンおよびオクタクロロジベンゾダイオキシンの分解を検討した。そのため各触媒 5 g をヘキサン約 20 ml に懸濁し、出発溶液 100 μ l を加えた。使用した出発溶液はベンゼン中ヘキサクロロベンゼン (HCB, 2 mg/ml) およびベンゼン中オクタクロロジベンゾダイオキシン (OCDD, 1 mg/ml) の溶液であった。良好な吸着を確実にするためロータリーエバポレータ中で溶媒をゆっくり蒸発した。混合物を次に窒素で吹付け乾燥した。

混合物の 0.5 g 分量をアンプルへ入れ、次に封入した。次にこれを示したそれぞれの温度および時間で熱処理した。冷却後アンプルを破って開き、中味を丸底フラスコへ移し、トルエン 5 ml で 2 回洗った。次にトルエン 15 ml をさらに加え、サンプルを 20 分間還流

した。サンプルを次に熱時 GC/EDD へ注入した。

ブランクは比較のために実施した (未処理混合物の抽出)。与えた値はそれぞれのブランク実験に関する。結果を以下の表 6 ないし 8 に要約する。

表 6

基質材料へ被覆した触媒

熱処理: 300°C, 5分

触 媒	出発値の分解%	
	HCB	OCDD
CuO / UC13X	99.9	実施せず
Fe ₂ O ₃ / UC13X	77.9	"
MoO ₃ / UC13X	98.2	"
NiO / UC13X 1	98.4	> 99.9
NiO / UC13X 4	> 99.9	98.5
Pt / Al ₂ O ₃	99.9	> 99.9
Pd / Al ₂ O ₃	99.8	99.3
Rh / Al ₂ O ₃	92.2	> 99.9
CuO-Cr ₂ O ₃ / SiO ₂	99.1	> 99.9

CuO / UC13X : ユニオンカーバイド 13X タイプ分子ふるい上

CuO 3.8 wt% (フルカ)

Fe₂O₃ / UC13X : ユニオンカーバイド 13X タイプ分子ふるい上

Fe₂O₃ 0.5 wt% (フルカ)

MoO₃ / UC13X : ユニオンカーバイド 13X タイプ分子ふるい上

MoO₃ 1 wt% (フルカ)

NiO / UC13X-4 : ユニオンカーバイド 13X タイプ分子ふるい上

NiO 3.65 wt% (フルカ), 2 調製法

CuO-Cr₂O₃ / SiO₂: CuO 2.2%, Cr₂O₃ 2%, BaCrO₄ 8%, SiO₂ 61% (メルク)

Pt / Al₂O₃: Al₂O₃ 上 Pt 1 wt% (アルドリッチ)

Pd / Al₂O₃: Al₂O₃ 上 Pd 0.5 wt% (アルドリッチ)

Rh / Al₂O₃: Al₂O₃ 上 Rh 0.5 wt% (アルドリッチ)

表 7

触媒: 石炭燃焼プラントからの灰、木灰、金属炭酸塩

熱処理: 灰: 350°C, 30分; 炭酸塩: 350°C, 5分

出発値の分解%

触 媒	HCB	OCDD
A 1	60.7	79.8
A 2	65.5	76.5
A 3	99.0	99.2
A 4	99.4	99.5
A 5	98.1	98.7
A 6	99.7	99.3
A 7	99.5	98.5
A 8	99.8	> 99.9
A 9	86.0	84.0
K ₂ CO ₃	40.0	98.7
Na ₂ CO ₃	38.1	> 99.9
CaCO ₃	99.7	> 99.9

A 1: 石炭火力発電所フライアッシュ, プラント A

A 2: 石炭火力発電所フライアッシュ, プラント B

A 3: 溶解サイクロン石炭火力発電所フライアッシュ, サンプル 1

A 4: 溶解サイクロン石炭火力発電所フライアッシュ, サンプル 2

A 5: 溶解サイクロン石炭火力発電所フライアッシュ, サンプル 3

A 6: 油母頁岩混燃流動化廃棄物燃焼からのサイクロン灰, サンプル 1

A 7: 油母頁岩混燃流動化廃棄物燃焼からのサイクロン灰, サンプル 2

A 8: 開放煙突からの木灰

A 9: 等外石炭混燃流動化廃棄物燃焼からの底灰/フライアッシュ

表 8

触媒: 金属炭酸塩

熱処理: 300°C, 5分

サンプル	出発値の分解%	
	OCDD	
Cr ₂ O ₃	94.8	
MoO ₃	91.4	
WO ₃	93.5	
TiO ₂	94.4	
V ₂ O ₅	94.4	

基質物質上の触媒の調製は、金属化合物の溶液を基質上へ適用し、溶媒を蒸発し、そして焼成により塩を対応する炭酸物へ変換するこ

とによる。

そのような触媒の調製例は以下のとおりである。

A) Fe_2O_3 / UC13X

1. 含浸

アセチルアセトン鉄 $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ 2 g をトルエンに溶解し、水流ジェット真空中でユニオンカーバイドタイプ13X 分子ふるい 98 g にかける。真空を止めた後、混合物を30分間放置する。次にトルエンをロータリーエバポレータ上でゆっくり蒸発乾燥する(80ミリバール、40℃)。乾燥触媒前駆体を100mlのトルエンで3回洗い、再び乾固する。次に乾燥器中100℃で1時間乾燥する。

2. 焼成

UC13X 分子ふるいへ吸着した $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ を450℃において空気流中で3時間酸化物 (Fe_2O_3) へ変換する。

B) NiO / UC13X

1. 含浸

NiCl_2 6.5 g を蒸留水150mlに溶解し、水流ジェット真空中 UC13X 分子ふるい100gにゆっくりかける。真空を止めた後、混合物を一夜放置する。ろ過し、蒸留水100mlで3回洗う。乾燥器内で180℃で2時間乾燥する。

2. 焼成

UC13X 分子ふるいへ吸着した NiCl_2 を680℃で8時間で酸化物 (NiO) へ変換する。

実施例12

都市ごみ焼却プラントからのフライアッシュを閉鎖系内で加熱し

た。装置はフライアッシュを動かす回転バドルシャフトを備えた加熱し得る水平配置パイプよりなっていた。フライアッシュは適当な押し装置の助けにより酸素不足の条件下で挿入、排出した。仕込み量は約60kg/時であった。使用したフライアッシュはポリ塩素化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランを含有していた。未処理および熱処理フライアッシュをそれぞれ分析するため、以下の操作を採用した。

1N HCl をフライアッシュ25g分量へ加え、30分間かきまぜた。次にサンプルをろ過し、水洗し、空気中で24時間乾燥した。各サンプルをガラス繊維抽出シュールへ移し、 ^{12}C 標準 PCDD / PCDF 混合物 ($^{12}\text{C}_{2,3,7,8}\text{-TCDD}$, $^{12}\text{C}_{2,3,7,8}\text{-TCDF}$, $^{12}\text{C}_{1,2,3,7,8}\text{-PeCDD}$, $^{12}\text{C}_{1,2,3,7,8}\text{-PeCDF}$, $^{12}\text{C}_{1,2,3,4,6,7,8}\text{-HexCDD}$, $^{12}\text{C}_{1,2,3,4,7,8}\text{-HexCDF}$ 各10ngと、 $^{13}\text{C}_{1,2,3,4,6,7,8}\text{-HepCDD}$, $^{13}\text{C}_{1,2,3,4,6,7,8}\text{-HepCDF}$, $^{13}\text{C}_{1,2,3,4,6,7,8}\text{-OctCDD}$, $^{13}\text{C}_{1,2,3,4,6,7,8}\text{-OctCDF}$ 各20ng) を添加し、無水硫酸ナトリウムを重ね、そしてソックスレー中トルエンで24時間抽出した。トルエン抽出液を真空により濃縮して約5mlに濃縮した。

濃縮トルエン抽出液を活性グレードスーパー1の塩基性酸化アルミ25gを充填したカラムに入れ、硫酸ナトリウム20gを重ねた。これをベンゼン100ml、そして次にヘキサン/ジクロロメタン(98:2)で洗った。次にPCDD/PCDFをヘキサン/ジクロロメタン(1:1)200mlで溶出した。

この分画を約30μlへ濃縮した。得られるサンプルをGS/Mによって分析した。

結果を次の表9に要約する。

表 9

種々の塩素化度の合計としてポリ塩素化ジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフランの測定

サンプル: フライアッシュ。与えられたすべての量はng/g

	未処理	1/2時間 400℃	未処理	1時間 400℃
テトラCDD	19.8	4.18	42.1	n.n.
ペンタCDD	78.0	5.86	93.5	n.n.
ヘキサCDD	152.1	4.87	129.8	n.n.
ヘプタCDD	112.3	4.13	75.5	n.n.
オクタCDD	87.4	1.98	73.4	0.30
総PCDD	449.6	21.02	414.3	0.30
テトラCDF	111.8	8.44	236.5	0.67
ペンタCDF	113.6	5.53	205.2	n.n.
ヘキサCDF	75.3	2.55	87.3	n.n.
ヘプタCDF	38.3	1.57	43.5	n.n.
オクタCDF	10.9	0.81	9.2	n.n.
総PCDF	349.9	18.90	581.7	0.67

個々の化合物の検出限界は0.01ng/gであった。

実施例13

間接加熱反応器(内径25mm, 高さ250mm)を以下に記載の触媒約20mlで満たした。

それぞれ指示した濃度のヘキサクロロベンゼン(HCB)および2,4,8-トリクロロジベンゾフラン(トリCDF)を仕込んだガス

流(窒素、空気または空気+水)を記載した条件で反応器を通過させた。

触媒の前後でガスのサンプルを吸引することができ、それをHCBおよび2,4,8-トリCDFを吸着するため高度活性炭カートリッジ(活性炭5mg)の上を通過させた。活性炭カートリッジをCS₂で溶出し、溶出液をGC/FIDおよびGC/ECDによってそれぞれ出発物質および分解産物について検査した。加えて触媒後のガス流をC₂およびC₂-について連続的に分析した。

a) 触媒: UC13X + MoO_3 (焼成)

ガス流速: 150ppm HCB, 40ppm トリCDF, 窒素中
空間速度: 1000/時

作業時間	30	70
触媒温度	300	300
分解(%)		
HCB	99.9	99.9
トリCDF	99.9	>99.9

b) 触媒: 銅-酸化クロム/シリカ

ガス流速: 空気 + H₂O (10:2V/V) 中 HCB 10ppm,
トリCDF 3ppm

空間速度: 4000/時		
作業時間	600	680
触媒温度	400	400
分解(%)		
HCB	98	99
トリCDF	>99	>99

ガス濃度：空気 + 水 (10 : 2V/V) 中 HCB 130 ppm.

ト リ C D F 5 0 ppm

作業時間	3 5	1 2 0	3 5 0	6 7 0
融媒温度	4 5 0	4 5 0	4 5 0	4 5 0
分解 (%)				
H C B	9 9	9 8	9 8	9 9
トリ C D F	> 9 9	> 9 9	> 9 9	> 9 9

國 際 調 查 報 告

INTERNATIONAL CLASSIFICATION		
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER BY EUROPEAN CLASSIFICATION SYMBOLS ECLA, INDICATE WITH * According to International Patent Classification IPC or to both National Classifications and IPC Int.Cl.: A 62 D 3/00		
B. PUBLIS BRANCHED		
Minimum Documentation Searching ?		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	A 62 D	
Documentation Searched Other than Minimum Documentation to the Extent Such Search Operations are Indicated in the Form Described *		
M. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category 1	Citation of Document, if with indication, where appropriate, of the relevant passages if	Subject to Claim No. 11
X	EP, A1.0184342 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) 11 June 1986, see page 2, line 17 - page 3, line 15; claims cited in the application	1,2,5,6, 12-14
P.X	Chemical Abstracts, volume 106, No. 4, 26 January 1987, (Columbus, Ohio, US), H. Vogt et al.: "Thermal behaviour of PCDD/PCDF in a fly ash from municipal incinerators", see page 255, abstract 22601F, & Chemosphere 1986, 15(9-12), 1373-8	1-3,5,6,8
X	EP, A1. 0044991 (NUKEM GmbH) 03 February 1982, see claims	1-3,5,6,8
X	EP, A1. 0065865 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON) 01 December 1982 see claims	1-3,6,8, 12-14
	--	-/-
* Research publications of other documents : " "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance; "X" author concerned but not published or otherwise unpublished being cited; "P" document which may provide details on priority (claims) or which is used to establish the publication date of another document or other dated reason (see note 4); "D" document following an oral disclosure, oral exhibition or written disclosure; "E" document published prior to the international filing date but after the priority date claims		
"T" was examined pursuant to the international filing date at specific date and not in parallel with the examination to used in substantiating the novelty or inventive character of the invention; "C" document of particular relevance; the abstract mentioned cannot be regarded as sufficient to constitute a disclosure of particular substance; "N" document of particular relevance; the abstract mentioned cannot be considered to constitute an invention also under the definition contained therein because it is a person skilled in the art "G" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of the First International Search Report	
05 October 1987 (05.10.87)	30 October 1987 (30.10.87)	
Inventor's Signature		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 87/00373 (SA 1782)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/10/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0184342	11/06/86	AU-A- 5035385 JP-A- 61137831	29/03/86 25/06/86
EP-A- 0044991	03/02/82	DE-A- 57052900 DE-A, C 308193	29/03/82 08/04/82
EP-A- 0065865	01/12/82	US-A- 4345983 JP-A- 58006275 CA-A- 1159010	24/08/82 13/01/83 20/12/83
DE-A- 3447337	03/07/86	EP-A, B 0188718 US-A- 4654203	31/07/86 30/03/87

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

Document Number: PCT/EP 87/00373

ALL DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELAYABLE (EXCEPTED FROM THE SECRETION SHEET)		
Category	Character of Document, and references, where appropriate, of the relevant intelligence	Reference to Class No.
X	DE, A, 3447337 (NUKEM GmbH) 03 July 1986 see page 6, lines 18-37; page 8, line 10 - page 9, line 11; claims --	1-8,10-14
X	Chemical Abstracts, volume 98, No. 10, 07 March 1983, (Columbus, Ohio, US), see page 305, abstract 77540g, & JP, A, 57165021 (TOYO ENGINEERING CORP.) 09 October 1982 -----	1,2,5,6

From 1957 to 1961, when about 100,000

第1頁の続き

②発 明 者 クラフト, ミハエル

②発 明 者 ハーク, ローランド

②発 明 者 ブルンナー, ハーマン

ドイツ連邦共和国デー 7460、バリンゲン、アイヘン ビーゼン
6

ドイツ連邦共和国デー 7415、バンバイル、グスタフ ヘルナーシ
ユトラーセ 61

ドイツ連邦共和国デー 7400、チュービンゲン、バツハガツセ 15